

УДК 538.915,544.112,544.182.22

ЭФФЕКТИВНОЕ ПАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВИЛЛСА–ХАРРИСОНА  
В ЖИДКОМ Au© 2019 г. Н. Э. Дубинин<sup>a, b, \*</sup>, G. M. Bhuiyan<sup>c</sup>, F. I. Abbas<sup>c</sup><sup>a</sup>Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия<sup>c</sup>Университет Дакки, кафедра теоретической физики, Дакка-1000, Бангладеш

\*e-mail: ned67@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2018

После доработки 10.08.2018

Принята к публикации 13.08.2018

Исследовано эффективное парное взаимодействие Виллса–Харрисона в жидком золоте вблизи температуры плавления. Найдено, что его зависимость от доли недиагональных по магнитному квантовому числу  $d$ -электронных перекрытий между двумя соседними атомами носит иной характер, чем в расплавах  $3d$ -переходных металлов.

*Ключевые слова:* золото, жидкий благородный металл, эффективное парное взаимодействие Виллса–Харрисона, модельный псевдопотенциал Бретоннета–Силберта,  $d$ - $d$ -электронные перекрытия.

DOI: 10.1134/S0235010619040029

Жидкие благородные металлы и содержащие их расплавы интенсивно исследуются в настоящее время с помощью различных теоретических подходов [1–17]. Предложенный для описания переходных металлов метод Виллса–Харрисона (WH) [18] был впервые применен к изучению всех трех благородных металлов в жидком состоянии Бретоннетом и Дероуче [19]. В работе [19], как и в работе [18], ион- $s$ -электронное взаимодействие, обуславливающее вклад  $\varphi_s(r)$  в эффективное парное WH взаимодействие ( $\varphi_{WH}(r) = \varphi_s(r) + \varphi_d(r)$ ), описывалось модельным псевдопотенциалом Ашкрофта [20], а эффективная валентность  $s$  электронов,  $Z_s$ , для всех переходных металлов, кроме Au, считалась равной 1.5. Для последнего она бралась равной двум, так как при ее меньших значениях при выполнении подгоночной процедуры в [18] не удалось достичь полученного ранее в работе [21] реалистичного значения радиуса  $d$  состояния,  $r_d$ .

В настоящей работе мы исследуем  $\varphi_{WH}(r)$  жидкого золота вблизи температуры плавления и его зависимость от предложенного в работе [22] учета недиагональных по магнитному квантовому числу,  $m$ , перекрытий между  $d$  состояниями соседних атомов.

Для описания ион- $s$ -электронного взаимодействия в рамках WH подхода нами вместо псевдопотенциала Ашкрофта используется, как было предложено в [23] для расплава Fe–Co, модельный псевдопотенциал Бретоннета–Силберта (BS) [24] (который применялся ранее также в качестве самодостаточного инструмента для расчета структурных характеристик и некоторых физико-химических свойств жидких переходных металлов [8, 9, 12, 25–27]):

$$\omega_{BS}(r) = \begin{cases} \sum_{n=1}^2 B_n \exp\left(\frac{r}{na}\right), & r \leq R_C, \\ -z_s/r, & r \geq R_C \end{cases}, \quad (1)$$

Входные данные, используемые для расчета

$\Omega$ (а. е.), [29]	$R_C$ (а. е.)	$a$ (а. е.)	$z_s$ , [19]	$z_d$ , [19]	$r_d$ (а. е.), [19]	$v$ , [19]
128	1.71	0.45	2	9	1.909	12

где  $a$  и  $R_C$  – параметры;

$$B_1 = (z_s/R_C)[1 - 2a/R_C] \exp(R_C/a), \quad (2)$$

$$B_2 = (2z_s/R_C)[a/R_C - 1] \exp(0.5R_C/a). \quad (3)$$

Здесь и далее все величины приводятся в атомных единицах (а. е.). Обменно-корреляционные эффекты при расчете  $\varphi_s(r)$  учитываются в рамках приближения Вашишты–Сингви [28].

Вклад в эффективное парное ВН взаимодействие от  $d$  электронов,  $\varphi_d(r)$ , записывается следующим образом [22]:

$$\varphi_d(r) = -z_d \left( \frac{10 - z_d}{10} \right) \left( \frac{12}{v} \right)^{1/2} \frac{r_d^3}{r^5} K_b + z_d \frac{r_d^6}{r^8} K_c, \quad (4)$$

где  $z_d$  – эффективная валентность  $d$  электронов ( $z_d = z - z_s$ );  $z$  – общее количество валентных электронов на атом;  $v$  – координационное число;

$$K_b = \left[ \frac{1}{5} \left( \left( 1 - \frac{4p}{5} \right) y_0^2 + \left( 2 - \frac{6p}{5} \right) (y_2^2 + y_1^2) + \frac{4p}{5} y_0(y_1 + y_2) + \frac{8p}{5} y_1 y_2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

$$K_c = -\frac{2}{5} \left[ \left( 1 - \frac{4p}{5} \right) y_0 x_0 + \left( 2 - \frac{6p}{5} \right) (y_1 x_1 + y_2 x_2) + \frac{2p}{5} (y_0(x_1 + x_2) + x_0(y_1 + y_2)) + \frac{4p}{5} (y_1 x_2 + y_2 x_1) \right]. \quad (6)$$

Здесь  $p$  – вероятность реализации в металле всех 25-ти возможных  $d$ – $d$  перекрытий между двумя соседними атомами;  $(1 - p)$  – вероятность реализации только 5-ти диагональных  $d$ – $d$  перекрытий;  $m = (-2, -1, 0, 1, 2)$ ;

$$y_m = y_{|m|} = -\frac{(-1)^{|m|} 180}{\pi(2 + |m|)!(2 - |m|)!}, \quad (7)$$

$$x_m = x_{|m|} = -\frac{1}{8} \left( 1 + \frac{4m^2 - 1}{9} \right) y_m. \quad (8)$$

Расчеты проведены для температуры 1423 К. Значение среднего атомного объема,  $\Omega$ , при данной температуре взято из эксперимента [29]. Параметры BS подогнаны под экспериментальный [29] структурный фактор,  $S(q)$ , с использованием вариационного модифицированного гиперцепного приближения [30] и обменно-корреляционной поправки Учимуру–Итсуми [31] (рис. 1). Параметры ВН взяты из работы [19]. Все используемые входные данные аккумулированы в табл. 1.

На рис. 2 приведены  $\varphi_{\text{ВН}}(r)$  для трех значений  $p$ , первое из которых ( $p = 0$ ) соответствует традиционной модели ВН [18], а последнее ( $p = 1$ ), как было показано в [32],

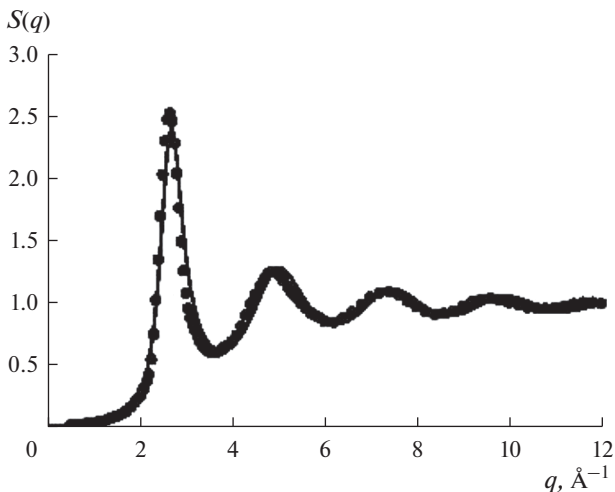


Рис. 1. Структурный фактор жидкого Au при  $T = 1423$  К (линия – расчет; символы – эксперимент [29]).

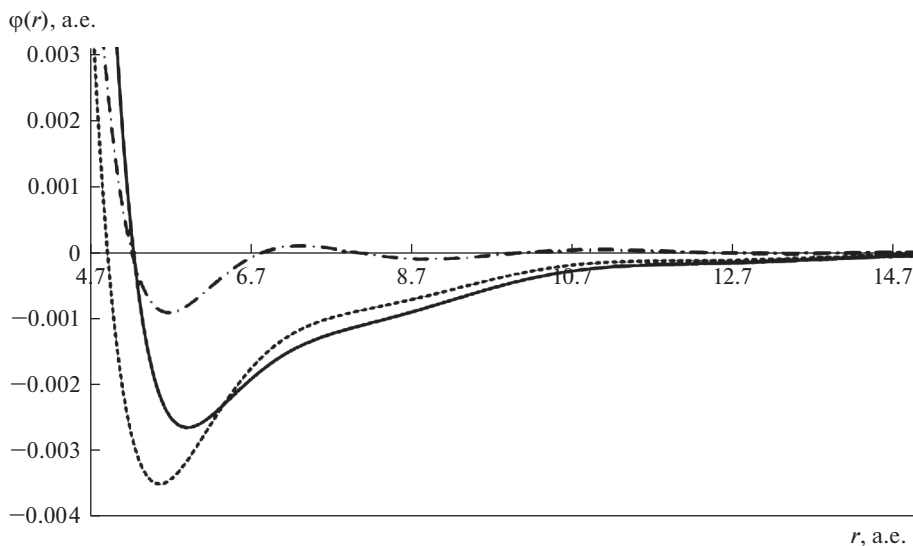


Рис. 2. Эффективный парный WH потенциал жидкого Au при  $T = 1423$  К в зависимости от доли недиагональных  $d-d$ -электронных перекрытий (сплошная линия –  $p = 0$ ; пунктирная –  $p = 0.5$ ; штрих-пунктирная –  $p = 1$ ).

приводит к исчезновению вклада  $\varphi_d(r)$ , т.е. к замене  $\varphi_{\text{WH}}(r)$  на  $\varphi_s(r)$  (в нашем случае, на  $\varphi_{\text{BS}}(r)$ ). Видно, что увеличение  $p$  от 0 до 0.5 приводит к незначительному увеличению глубины первого минимума и к смещению его положения в сторону меньших  $r$ , а дальнейшее (от 0.5 до 1) – к значительному уменьшению глубины при неизменном межатомном расстоянии.

Таким образом, полученный результат подтверждает первую и опровергает вторую часть устоявшегося в научной литературе представления [24, 27], что первый минимум традиционного  $\phi_{\text{WH}}(r)$  всегда глубже и левее, чем составляющего его  $\phi_s(r)$ . Кроме того, следует подвергнуть осмыслению тот факт, что  $\phi_{\text{WH}}(r)$  при  $p = 0.5$ , по неясной пока причине, не занимает промежуточное положение относительно двух крайних случаев (при  $p = 0$  и  $p = 1$ ), как это наблюдалось в жидких Fe, Co, Ni [22] и их бинарных расплавах [33, 34].

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mitrokhin Yu. Comparison of simulations of liquid metals by classical and ab initio molecular dynamics // *Comp. Mat. Sci.* 2006. **36**. P. 189–193.
2. Ganesh P., Widom M. Signature of nearly icosahedral structures in liquid and supercooled liquid copper // *Phys. Rev. B.* 2006. **74**. 134205.
3. Fang H.Z., Hui X., Chen G.L., Liu Z.K. Structural evolution of Cu during rapid quenching by ab initio molecular dynamics // *Phys. Let. A.* 2008. **372**. P. 5831–5837.
4. Han X.J., Chen M., Lü Y.J. Transport properties of undercooled liquid copper: A molecular dynamics study // *Int. J. Thermophys.* 2008. **29**. P. 1408–1421.
5. Pasturel A., Tasci E.S., Sluiter M.H.F., Jakse N. // *Phys. Rev. B.* 2010. **81**. 140202.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.140202>
6. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. № 8. P. 672–677.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080021>
7. Bhuiyan G.M., González L.E., González D.J. // *Cond. Mat. Phys.* 2012. **15**. № 3. 33604.  
<https://doi.org/10.5488/CMP.15.33604>
8. Gosh R.C., Amin M.R., Ziauddin Ahmed A.Z., Syed I.M., Bhuiyan G.M. // *Appl. Surf. Science*, 2012. **258**. № 15. P. 5527–5532.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.118>
9. Amin M.R., Gosh R.C., Bhuiyan G.M. // *J. Non-Cryst. Sol.* 2013. **380**. № 15. P. 42–47.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.08.025>
10. Qi Y., Wang L., Fang T. // *Phys. Chem. Liq.* 2013. **51**. P. 687–694.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2013.782496>
11. Jha I.S., Koirala I., Singh B.P., Adhikari D. // *Appl. Phys. A.* 2014. **116**. № 3. P. 1517–1523.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-014-8282-x>
12. Gosh R.C., Das R., Sen S.C., Bhuiyan G.M. Surface entropy of liquid transition and noble metals // *Surface Science*. 2015. **637–638**. P. 63–68.
13. Amokrane S., Ayadim A., Levrel L. // *J. Appl. Phys.* 2015. **118**. 194903.  
<https://doi.org/10.1063/1.4935876>
14. Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. // *J. Chem. Phys.* 2016. **145**. 034506.  
<https://doi.org/10.1063/1.4958631>
15. Liu Y., Wang J., Qin J., Schumacher G. // *Phys. Chem. Liq.* 2016. **54**. № 1. P. 98–109.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1084880>
16. Son L.D., Sidorov V.E., Katkov N. // *EPJ Web of Conf.* 2017. **151**. UNSP 05003.  
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201715105003>

17. Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. // *J. Chem. Phys.* 2018. **149**. 164502.  
<https://doi.org/10.1063/1.5054631>
18. Wills J.M., Harrison W.A. // *Phys. Rev. B.* 1983. **28**. P. 4363–4373.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.4363>
19. Bretonnet J.L., Derouiche A. // *Phys. Rev. B.* 1991. **43**. № 11. P. 8924–8929.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8924>
20. Ashcroft N.W. Electron-ion pseudopotentials in metals // *Phys. Lett.* 1966. **23**. P. 48–50.
21. Harrison W.A., Froyen S. Universal linear-combination-of-atomic-orbitals parameters for *d*-state solids. *Phys. Rev. B.* 1980. **21**. P. 3214–3221.
22. Dubinin N.E. Account of non-diagonal coupling between *d* electrons at describing the transition-metal pair potentials // *J. Phys.: Conf. Series.* 2012. **338**. 012004.
23. Dubinin N.E., Son L.D., Vatolin N.A. // *J. Phys. Cond. Mat.*, 2008. **20**. 114111.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/114111>
24. Bretonnet J.L., Silbert M. Interionic interactions in transition metals. Application to vanadium // *Phys. Chem. Liq.* 1992. **24**. P. 169–176.
25. Bretonnet J.L., Bhuiyan G.M., Silbert M. // *J. Phys.: Cond. Mat.* 1992. **4**. P. 5359–5370.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/24/005>
26. Bhuiyan G.M., Bretonnet J.L., Gonzales L.E., Silbert M. // *J. Phys.: Cond. Mat.* 1992. **4**. P. 7651–7660.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/38/002>
27. Akinlade O., Umar A.M., Hussain L.A. Structure of some liquid transition metals using integral equation theory // *Pramana J. Phys.* 1996. **47**. P. 271–281.
28. Vashishta P., Singwi K. Electron correlation at metallic densities // *Phys. Rev. B.* 1972. **6**. P. 875–887.
29. Waseda Y. The structure of non-crystalline materials. N.Y.: McGraw-Hill, 1980.
30. Rosenfeld Y. Comments on the variational modified-hypernetted-chain theory for simple fluids // *J. Stat. Phys.* 1986. **42**. P. 437–457.
31. Ichimaru S., Utsumi K. // *Phys. Rev. B.* 1981. **24**. P. 7385.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.7385>
32. Dubinin N.E. Correction to the Wills–Harrison approach: Influence on the first minimum of the effective pair interaction // *Appl. Mech. Mater.* 2013. **371**. P. 373–377.
33. Dubinin N.E. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013. № 2. P. 157–160.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029513020158>
34. Dubinin N.E., Vatolin N.A. // *Doklady Physics.* 2016. **61**. P. 527–530.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335816110033>

### The Wills–Harrison Effective Pair Interaction in Liquid Au

N. E. Dubinin<sup>1,2</sup>, G. M. Bhuiyan<sup>3</sup>, F. I. Abbas<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University, 620002, Ekaterinburg, Russia*

<sup>3</sup>*Department of Theoretical Physics, University of Dhaka, Dhaka-1000, Bangladesh*

The Wills–Harrison effective pair interaction in liquid Au near the melting temperature is studied. It is found that its dependency on the portion of the non-diagonal, with respect to the magnet quantum number, *d*-electron couplings between two neighbouring atoms has another behavior than in melts of 3*d*-transition metals.

*Keywords:* gold, liquid noble metal, Wills–Harrison effective pair interaction, Bretonnet–Silbert model pseudopotential, *d*–*d*-electron couplings

## REFERENCES

1. Mitrokhin Yu. Comparison of simulations of liquid metals by classical and ab initio molecular dynamics // *Comp. Mat. Sci.* 2006. **36**. P. 189–193.
2. Ganesh P., Widom M. Signature of nearly icosahedral structures in liquid and supercooled liquid copper // *Phys. Rev. B.* 2006. **74**. 134205.
3. Fang H.Z., Hui X., Chen G.L., Liu Z.K. Structural evolution of Cu during rapid quenching by ab initio molecular dynamics // *Phys. Lett. A.* 2008. **372**. P. 5831–5837.
4. Han X.J., Chen M., Lü Y.J. Transport properties of undercooled liquid copper: A molecular dynamics study // *Int. J. Thermophys.* 2008. **29**. P. 1408–1421.
5. Pasturel A., Tasci E.S., Sluiter M.H.F., Jakse N. // *Phys. Rev. B.* 2010. **81**. 140202.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.140202>
6. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. № 8. P. 672–677.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080021>
7. Bhuiyan G.M., González L.E., González D.J. // *Cond. Mat. Phys.* 2012. **15**. № 3. 33604.  
<https://doi.org/10.5488/CMP.15.33604>
8. Gosh R.C., Amin M.R., Ziauddin Ahmed A.Z., Syed I.M., Bhuiyan G.M. // *Appl. Surf. Science*, 2012. **258**. № 15. P. 5527–5532.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.118>
9. Amin M.R., Gosh R.C., Bhuiyan G.M. // *J. Non-Cryst. Sol.* 2013. **380**. № 15. P. 42–47.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.08.025>
10. Qi Y., Wang L., Fang T. // *Phys. Chem. Liq.* 2013. **51**. P. 687–694.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2013.782496>
11. Jha I.S., Koirala I., Singh B.P., Adhikari D. // *Appl. Phys. A.* 2014. **116**. № 3. P. 1517–1523.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-014-8282-x>
12. Gosh R.C., Das R., Sen S.C., Bhuiyan G.M. Surface entropy of liquid transition and noble metals // *Surface Science*. 2015. **637–638**. P. 63–68.
13. Amokrane S., Ayadim A., Levrel L. // *J. Appl. Phys.* 2015. **118**. 194903.  
<https://doi.org/10.1063/1.4935876>
14. Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. // *J. Chem. Phys.* 2016. **145**. 034506.  
<https://doi.org/10.1063/1.4958631>
15. Liu Y., Wang J., Qin J., Schumacher G. // *Phys. Chem. Liq.* 2016. **54**. № 1. P. 98–109.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1084880>
16. Son L.D., Sidorov V.E., Katkov N. // *EPJ Web of Conf.* 2017. **151**. UNSP 05003.  
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201715105003>
17. Ryltsev R.E., Klumov B.A., Chtchelkatchev N.M., Shunyaev K.Yu. // *J. Chem. Phys.* 2018. **149**. 164502.  
<https://doi.org/10.1063/1.5054631>
18. Wills J.M., Harrison W.A. // *Phys. Rev. B.* 1983. **28**. P. 4363–4373.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.4363>
19. Bretonnet J.L., Derouiche A. // *Phys. Rev. B.* 1991. **43**. № 11. P. 8924–8929.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8924>
20. Ashcroft N.W. Electron-ion pseudopotentials in metals // *Phys. Lett.* 1966. **23**. P. 48–50.
21. Harrison W.A., Froyen S. Universal linear-combination-of-atomic-orbitals parameters for *d*-state solids. *Phys. Rev. B.* 1980. **21**. P. 3214–3221.
22. Dubinin N.E. Account of non-diagonal coupling between *d* electrons at describing the transition-metal pair potentials // *J. Phys.: Conf. Series.* 2012. **338**. 012004.
23. Dubinin N.E., Son L.D., Vatolin N.A. // *J. Phys. Cond. Mat.*, 2008. **20**. 114111.  
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/114111>
24. Bretonnet J.L., Silbert M. Interionic interactions in transition metals. Application to vanadium // *Phys. Chem. Liq.* 1992. **24**. P. 169–176.
25. Bretonnet J.L., Bhuiyan G.M., Silbert M. // *J. Phys.: Cond. Mat.* 1992. **4**. P. 5359–5370.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/24/005>

26. Bhuiyan G.M., Bretonnet J.L., Gonzales L.E., Silbert M. // *J. Phys.: Cond. Mat.* 1992. **4**. P. 7651–7660.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/38/002>

27. Akinlade O., Umar A.M., Hussain L.A. Structure of some liquid transition metals using integral equation theory // *Pramana J. Phys.* 1996. **47**. P. 271–281.

28. Vashishta P., Singwi K. Electron correlation at metallic densities // *Phys. Rev. B.* 1972. **6**. P. 875–887.

29. Waseda Y. *The structure of non-crystalline materials*. N.Y.: McGraw-Hill, 1980.

30. Rosenfeld Y. Comments on the variational modified-hypernetted-chain theory for simple fluids // *J. Stat. Phys.* 1986. **42**. P. 437–457.

31. Ichimaru S., Utsumi K. // *Phys. Rev. B.* 1981. **24**. P. 7385.

<https://doi.org/10.1103/Phys.RevB.24.7385>

32. Dubinin N.E. Correction to the Wills–Harrison approach: Influence on the first minimum of the effective pair interaction // *Appl. Mech. Mater.* 2013. **371**. P. 373–377.

33. Dubinin N.E. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013. № 2. P. 157–160.

<https://doi.org/10.1134/S0036029513020158>

34. Dubinin N.E., Vatolin N.A. // *Doklady Physics*. 2016. **61**. P. 527–530.

<https://doi.org/10.1134/S1028335816110033>